19日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

母 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-109204

®Int. Cl. ⁵

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成2年(1990)4月20日

H 01 B 3/44 // C 08 K 3/34 C 08 L 23/16

KEF

6969-5G 6770-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 15 (全8頁)

69発明の名称

改良された物理的性質を有する絶縁外被材料

②特 顧 昭63-261289

❷出 顧 昭63(1988)10月17日

@発 明 者

ロパート イー シユ

インコーポレーテツ

アメリカ合衆国 カンザス州 66044 ローレンス ヨセ

ルツ

ミテイ 2407

の出 願 人 テイアールダブリュー

アメリカ合衆国 オハイオ州 44124 クリーヴランド

リツチモンド ロード 1900

۴

四代 理 人 弁

弁理士 中 村 稔 外7名

明福書の浄書 (内容に変更なし)

明 田 書

1.発明の名称 改良された物理的性質を有する 絶縁外被材料

2.特許請求の範囲

- 1.a. 金属導体、
 - b. エチレンとプロピレンとのコポリマー、エチレン及びプロピレンとその他の最合性物なるから選ばれた重合体成分を含み1ミクロンようのではなか、数の平均粒径を有し少くとも80重量%の対するともりか2ミクロンよういかさらまりの粒子が0.5ミクロンよういな子が0.5ミクロンような対する地域である。数率体の少くとも一部を包囲する地域の及び
- c. 該絶録層の少くとも一部を包囲する強観な 摩耗外層

を含むことを特徴とする、絶縁電気選体。

- 該内層の該重合体成分がエチレンープロピレンージエンーモノマーのターポリマーである、 請求項1記載の級経営気温体。
- 3. 該クレー充塡剤がシリコーン液体処理剤で処理されたものである、請求項2記載の絶縁電気 媒体。
- 4. 該絶縁層がまたクレー100度量部当り少く とも1.0 重量部のシリコーン液体処理剤を含む、 請求項2記載の絶縁電気遮体。
- 5. 該摩託外層が該クレー充塡剤の重量基準で少くとも約20重量%の付加的な微細粒状充塡剤と組み合せて該絶経層のクレー充塡剤及び重合体成分を含む耐引裂性層である、請求項4記載の絶縁電気源体。
- 6. エチレンとプロピレンとのコポリマー、エチレン及びプロピレンとその他の重合性物質とのポリマー、及びこれらの混合物からなる群から選ばれた重合体成分を含み、該成分が、約0.5 重量%未満(銃成アルミニウムケイ酸アルミニウムクレーの重量基準で)の水を含み1ミクロ

1

ン未満の平均粒径を有し少くとも約80重量%の粒子が2ミクロンより小さい大きさを有し少くとも約10重量%の粒子が0.5ミクロンよりも微細に粉砕されている焼成ケイ酸アルミニウムクレー充域剤との緊密混合物中にあることを特徴とする、改良されたモジュラス及び引張強度を有するとともに高温耐油性を示すポリマー組成物。

- 核重合体成分がエチレンープロピレンージエンーモノマーのターポリマーである、請求項6 記載のポリマー組成物。
- 8. 該ターボリマーが実質的に多いエチレン含量 及び少ない重合ジェン含量を有する、請求項7 記載のポリマー組成物。
- 9. 該クレー充填剤がシリコーン液体処理剤で処理されたものである、請求項6記載の組成物。
- 10. 該組成物がまたクレー100重量部当り少く とも1重量部のシリコーン液体処理剤を含む、 請求項6記載の組成物。
- 11、該クレー充塡剤粒子が実際には全て約20ミ

3

理されたものである、請求項13記載の組成物。 15. 該組成物がまたクレー100重量部当り少く とも1項量部のシリコーン液体処理剤を含む、 請求項13記載の組成物。 クロンよりも敬細に粉砕されており約60重量 外以上の粒子が1ミクロンよりも小さい、請求 項6記載のポリマー組成物。

- 13. 該重合体成分が実質的に多量のエチレン含量 を有するターポリマーである、請求項12記載 の電気絶縁材組成物。
- 14. 該クレー充塡剤がシリコーン液体処理剤で処

4

3. 発明の詳細な説明

発明の背景

過度の圧力及び油及び水の環境への暴露下に高 温で使用するための電線、特に多層被覆で絶縁さ れた導体を有する電線の製造に於いて、通常・エ チレン-プロピレンゴム"または"EPゴム"と 称されるエチレン及びプロピレンを含有する熱硬 化性ゴムを含む絶縁材を使用することが有用であ ることが知られていた。エチレン-プロピレンゴ ムはコポリマーであってもよいが、通常それはエ チレンープロピレンージエンーモノマーのターボ リマーであり、これは通常『EPDM』と称され る。このようなケーブルは例えば米国特許第 4,088,830号に開示されており、好適なプロセス 助剤、硬化剤等の如き付加的な成分と一緒にこの ようなEPDMポリマーから配合される典型的な 絶縁材配合物が例えば米国特許第3,926,900号に 示されている。

このようなエチレンープロピレンゴム組成物の ためのコンパウンドを配合するに際し、一層良好

それにもかかわらず、一層高いモジュラス及び 硬度を有しその結果得られる絶縁材が室温で機械 的変形に対し一層耐性があるようなBPゴム系コ ンパウンドを配合することが長年要望されてきた。 このような絶縁材の変形は、ケーブル外装工程中、 並びにケーブルがサービス中に取り扱われる時に

7

充填剤を用いて所望の一層高いモジュラスを有するコンパウンドを得ることができることがたとえ知られていても、ケーブル用途に於いては、電気的性質が維持されなければならない主要な性質であるので表面処理されたクレーを充填剤として使用することが伝統であった。

熟硬化性ゴム絶縁材が優れた電気絶縁性を有するのみならず改良された物理的性質、特に一層高いモジュラス及び硬度を有して金属シールド内のケーブルの外装中及び/またはサービス中のケーブルの取り扱い中の絶縁材の変形に対して一層大きい保護を与える、導体上に多層被覆をもつケーブルを製造することが長年要望されてきた。

従って、本発明の主目的は優れた物理的性質及び化学的性質を有する、抽井及びガス井中に使用される型の電額を提供することである。

更に、本発明の別の目的は本明細杏を読むこと により当業者に明らかになるであろう。

発明の要約

一面に於いて、本発明は高温耐油性で改良され

しばしば生じる。

好適なEPゴム及びEPDMポリマーは、ユニロイヤル(Uniroyal)社(商品名、ロイヤレン(ROYALENE)として)及びE.I.デュポン(DuPont)社(商品名、ノーデル(NORDEL)として)を含む極々の源から入手し得る。しかしながら、最終配合物即ち "コンパウンド" は典型的にはまた硬化剤、プロセス助剤、充填剤、顔料及び/または架橋剤を含む。一般に、特別な硬化系またはその他の添加剤の選択は通常特別な添加剤に帰因する或種の公知の特性に関する夫々の配合業者の選択の問題である。

上記の如く、これらの特性はしばしば何がしかの取り決め (trade off) を伴なう。例えばカーボンブラックまたは沈降シリカ充填剤を用いて一層高いモジュラスのコンパウンドを得てもよいことがEPゴム配合に於いて一般に容認されている。しかしながら、これらの充填剤は重大にも電気的性質を低下するのでケーブル用途には不適である。換言すれば、カーボンブラックまたは沈降シリカ

8

たモジュラス及び引張強度を有する充壌和入り材料、例えば電気絶縁材組成物に関する。上記材料はエチレンとプロピレンとその他の重合性物質を含むか、あるいは両者を含む重合体コンドウロンと含み、コンパウンド中の充塡剤は約1ミクロンようかできるを有し少くとも約80重量%の粒子が約2ミクロンより、大きさを有し10重量%程度の粒子が0.5ミクロンよりも敬細に粉砕されている娩成ケイ酸アルミニウムクレーである。

別の面に於いて、本発明は金属導体、前記の材料の能縁層及び強制な外層を有する絶縁電線に関する。

本発明のケーブルは充填剤が焼成された微小粒径のケイ酸アルミニウムクレーであるBPゴムコンパウンドを熱硬化性ゴム絶縁外被として使用する以外は通常の技術を用いて二次加工される。クレー充填剤は約1ミクロン未満の平均粒径を有し、少くとも80重量%の粒子が約2ミクロンより小さい大きさを有し少くとも約10重量%の粒子が

約0.5ミクロンよりも微細に粉砕されている。

本発明に関連して使用されるEPゴムコンパウンドは、極めて高いエチレン対プロピレンの比のEPゴムの使用及び/またはカーボンブラックまたは沈降シリカ充填剤の使用によってのみ可能な従来のものと同等またはそれより高いモジュラス及び硬度を有する絶縁層を、熱影張係数の上昇及び/または非常に必須の電気的性質の低下の望ましくない取り決めなしに与える。

本発明の絶縁、外被された電気導体は石油分野 用途に於ける使用に特に適している。このような コンパウンドは熱液体との接触時に膨潤及び変形 を阻止し得たので、上配のことは特にそのとおり であり、その接触はさもないとケーブル絶縁材及 び外被材料の促進された劣化へと悪いたかもしれ ない。

このような用途に於ける使用に意図されるケーブルは、影測を阻止するために約60~100重量% (ゴムの重量基準で)のプロセス油を典型的に含み、典型的には約500PSI(約35.2kg

1 1

例えばエチレンとプロピレンの合計重量基準で50重量%以上のエチレン含量を有している。更に、最良の絶縁材の性質を得るには、ゴムは80重量%程度の多いエチレン含量をもつように選ばれることが好ましい。更に、ゴムはまた一般に約40~約90の範囲、典型的には78程度の高いムーニィ粘度(Ml...)(125℃)を有するように注意すべきである。

ゴムと共に酸化防止剤を含むこと、例えば典型程度のにはゴム100重量部当り約1~約2重量器というであったして、例えば無部当り約1~約2重量器というであったとが通常であったというというでは、ボリオレフィンを表して、ボリオレフィンを開いて、カーンの架器を認し得るが、当業者に公知である。また主硬化剤が利用される。また主硬化剤は、当な有機過酸化物硬化剤は、シーンはは共硬化剤(co-curing agent)と組合でして、では、カージメチルー2、5・ジーブチルベルオキシ)へキャン、2、5ージ

/ cd) ~約2000PSI (約141 kg/cd) の 100%モジュラス値及び約60~約90ジュロ メーター (ショア~A) の硬度を有する。

好ましい態様の説明

本発明の絶縁材は合成ゴムをベースとする。 *ゴム *という用語は本明細書で有用であること がわかるが、゜ポリオレフィンエラストマー゜と いう表現も使用し得る。好適な材料は殆ど常に EPDMゴムであるが、EPゴムの使用も宜図さ れる。EPDMゴムは通常比較的に少ない比率の ジエンを含む。好適なジエンはジシクロペンタジ エン、ヘキサジエン類、例えば1、4-ヘキサジ エン及びノルボルナジエンを含んでもよい。本発 明の組成物を配合するに際し、使用される特別な ゴムは典型的には約 100,000~ 約1,000,000 の分子量を有する。本発明の目的のためゴムのエ チレン及びプロピレン含量を考慮する時、ゴムは エチレン含量が支配的であるように充分注意して 選ばれるべきである。増大された絶縁特性に有利 であるには、ゴムは実質的に多いエチレン含量、

1 2

メチルー2.5 (tーブチルベルオキシ) ヘキシンー3及び同様のターシャリージベルオキシドを含む。好適な共硬化剤はmーフェニレンジアミン、1.2ーポリブタジエンホモポリマー及びトリメチロールプロペントリメタクリレートである。硬化剤の使用量はその他の全ての組成物成分の重量基準で約1~2重量部程度から6~8重量部程度以上まで変化してもよい。

本発明の材料を配合するために重要な成分はる。 小粒径の焼成ケイ酸アルミニウムクレーである均 心小粒径はまずクレーが1ミクロン未満ので数にでいる。 をもつことを意味する。更にこの極めささ野畑で数でである。 を合うれた材料は2ミクロン未満のである。 が成クレーは少くとも約10重量%を見ないである。 には約12~約17重量%の約0.5ミクロンの には約12~約17重量%の約0.5ミクロンや には約12~約17重量%の約0.5ミクロンや には約12~約17重量%の約0.5ミクロンや には約12~約17重量%の約0.5ミクロンの には約12~約2000である。 かくは約0.6~約 のののである。 実際には全ての 分布も重要である。 実際には全ての ないたは約2000である。 ミクロンよりも数細に粉砕されている。好適な微細焼成クレーは約60~約75重量外程度の1ミクロンよりも微細に粉砕された粒子を示し、2ミクロンよりも小さい粒子を80~約90重量%有する。

1 5

もよく、その量は絶縁材料またはその他のコンパ ウンド、例えば絶縁電気導体用の外側外被材料の どちらが配合されるかに依存し得る。微細シリカ が付加的な粒状物として使用されており、また二 酸化チタンの添加も意図される。例えば、約20 ~約60重量%以上(クレーの重量基準で)の微 細シリカが外被コンパウンドの調製に有用である ことがわかった。また配合物に酸化亜鉛の如き成 分を添加すること、並びに当業界で時々加碇剤と 称される赤色酸化鉛を含むことが通例である。こ れらの成分は同様に敬細粒状成分として存在し得 る。また、幾つかの成分、例えば市販の硬化剤が 本発明に使用される焼成された微小粒径のクレー とは別のクレーとの混合物として入手し得ること が理解されるべきである。このようなクレーの少 量、例えば充分焼成されたクレーの重量基準で5 ~10重量%までの程度の選入が一般に許容し得 る。

焼成ケイ酸アルミニウム充壌剤は充壌剤入りコンパウンド中に処理された状態で存在することが

成されたケイ酸アルミニウム充填剤は約5 重量% までの残留不能物を含んでもよいことが理解され るべきである。

このような充塡剤はゴム100重量部当り約 20重量部から約200重量部以上までの範囲で 使用される時有用である。しかしながら、充塡剤 をゴムの量に一層近似する比率で使用することが 一層奥型的である。それ故、最も通常にはゴム 100重量部当り約60~約150重量部の充塡 剤が使用される。最良の絶縁特性を得るには、充 塡剤がゴム100重量部当り約80~約120重 量部の範囲内の量で使用されることが好ましい。

付加的な微観に粉砕された硬質粒状材料が組成物中に存在してもよいことが理解されるべきである。このような硬質粒状材料は絶縁層のまわりに強固な外被を調製するためのコンパウンドに特に有用である。このような付加的な材料が使用される場合には、クレー充垣剤の量はコンパウンドの性質に有害な影響を与えずに削減し得る。更に、これらの付加的な粒状物は種々の量で使用されて

1 6

好ましいことが意図される。更に詳しくは、これは充塡剤のシリコーン液体に有機ポリシロ独立の表面処理はもの表面処理はは、これによるケイ酸アルミニウムの表面処理ははにはとニルートリス(2ーメトキシエトキシストリス(2ーメトキシエトキンの如きピニルシランが使用される。当なが、通常クレー充塡剤100理部当り1~2重量部程度のピニルシランが有語がある。便宜上、・シリコーン液体・という用語がある。便宜上、・シリコーン液体・というに種をの関細書に使用されており、シラン類並びに種をのシロキサン化合物の使用を含むことを意味する。

電気路縁材としての本発明の組成物の使用並び に組縁電気退体中の外被材料としての使用について本明報書中にしばしは言及されている。このような外被用途及び絶縁用途は、外被材料及び絶縁材料の積層であっもよく、油井ケーブル及びモーターリード線ケーブルに特に有用であり得る。しかしながら、これらの材料は非ケーブル部品、並びに非石油分野用途、例えば包装シール及びガス

ケット材料として有用であり得ることが理解されるべきである。

前記の如く、組成物が油井ケーブル中のように 液体と接して使用するための協縁材または外被材料として使用されることが意図される場合には、 米国特許第3,926,900号に検討されるように油中 の脚潤を阻止するための成分は液体の1.2 重合 プタジェンであってもよい。またこれらの成分は コンパウンディング油(compounding oils)としても知られる云ゆるプロセス油、例えばナフテン 抽またはパラフィン油を含んでもよい。

組成物を電気導体用の絶縁材として使用しようとする場合には、ゴム100重量部当り約60~約100重量部程度のプロセス油を使用することが有利である。外被組成物は典型的には一層高温度のプロセス油を含むであろう。多くの場合、これらの成分の上限値は相溶性の問題である。即ういて、過剰分の一部または全部が、プルーミング、または溶出として成形最終製品の表面に移行するであろう。

1 9

は試験形体への成形及び熱の適用による熱硬化状態への硬化に供される。

実施例1

この実施例のために、エチレン対プロピレンの 重量比 7 5 対 2 5 を有しムーニィ粘度 (M L . . .) 2 5 (1 2 1 で)を有するエチレンープロピレン ージエンのターポリマーが選ばれる。このゴムを 種々の敬細ケイ酸アルミニウム充壌剤と配合して 数偶の試験バッチを調製した。特に以下に詳述されない限り、各試験バッチ中のこれらの成分の重 量比率及びバッチの配合中に使用されるその他の 置換物の重量は以下のとおりである。

	重量
EPDM'	4 5. 5 7
充填剤	4 5. 5 7
酸化防止剂*	0. 6 8
酸化亜鉛	. 2.28
赤色酸化鉛	2. 2 8
ピニルシラン3	. 1. 1 4

一般にゴム100重量部当り極少量、例えば1~2重量部で夫々存在し、及び凝集物中に典型的にゴム100重量部基準でわずかに5単量部程度の量で存在する種々の付加的な成分はそれにもかかわらず本発明の組成物に有用であり得ることが理解されるべきである。このような有用な成分の代表例は種々の滑剤であってもよい。

以下の実施例は本発明が実施された方法を示すが本発明を限定するものと解すべきではない。実施例に於いて、部または%は全て、特に明記しない限りまたは文脈から明らかでない限り重量部または承量%である。

これらの実施例に於いて、組成物の諸成分はミルまたはパンパリー(Banbury)ミキサーの如き好適な方法で配合される。一般に、硬化剤を除く成分がまず通温、例えば270°F(132℃)で2~3分程度一緒に混合される。硬化剤、週常は過酸化物硬化剤が上記の混合された成分に典型的に約30秒で添加されて最終混合され、この最終混合は約3分~5分統く。ついでコンパウンド

2 0

ジクミルペルオキシド 2.4

- (1) デュポン(DuPont)により供給されたノーデル(Nordel)2722
- (2) 重合1, 2-ジヒドロー2, 2, 4-トリメ チルキノリン
- (3) ビニルートリス (2-メトキシエトキシ) シラン
- (4) 商品名ジカップ(DiCup) 40KEでハーキュレス(Hercules)により供給された40%活性物質

充塡剤とその他の成分との配合前にピニルシランを用いて充塡剤を表面処理した。

この実施例に於いて、五つの組成物を調製した。 三つの比較例組成物は本発明の代表例ではなく、 二つのコンパウンドが本発明の代表例であった。 最初の比較例組成物には、典型的に 4.4.4.8 重量 9.0 の 1.0 を 群しいは1.2ミクロンの平均粒径を有し、20ミクロンを通過する粒子を99気重量 ※有していれる1ミクロンよりも小さい粒子をおかに67%有 といれなりでは、1ミクロンよりも小さい粒径の一を含有していた。このクレーを含有していたのので、それは2ミクロンよりも小さい粒子を75重量 ※有しており、極めて微細に粉砕されていた。を2ミクロンを有しており、極めて微細に粉砕されていた。それは平均粒径0.30ミクロンを有していた。それは平均粒径0.30ミクロンを有していた。

本発明を代表するコンパウンドをつくるために使用された二つの粒状クレー充填剤は比重 2.63 を有し、典型的な化学分析によると52 重量%のシリカ及び 4.5 重量%のアルミナを示し、残分は二酸化チタンを含有していた。この充塡剤は充分焼成された硬質クレーであり、2ミクロンより小さい粒子を61重量%、0.5ミクロンより小さい粒子

2 3

ミクロンより小さい粒子を58重量%、1ミクロンより小さい粒子を23重量%、0.5ミクロンより小さい粒子をわずかに5重量%有していた。

各コンパウンドの試料の引張強度の結果並びに 100 %モジュラスの結果を下記の表1に示す。

-	•
77	-

コンパウンド	引張強度	<u>100%モジュラス</u>
第一比較例	2136(150)	1469(103)
第二比較例	1990(140)	1461(103)
第三比較例	1811(127)	1231 (87)
第一の本発明の コンパウンド	2574(181)	1967 (138)
第二の本発明の コンパウンド	2610(184)	1972 (138)

引張強度及び100%モジュラスはポンド/平 方インチ(()内の数値はな/cd)で測定した。

妻1に示された非常に増加された物理的性質の 改良に加えて、これらは望ましい電気絶縁特性の 損失なしに得られた。 を11%有していた。それは平均粒径 0.8 8 ミクロンを有していた。本発明の代表的な組成物に使用された第 2 のクレー充塡剤は典型的な化学分析によると 5 2.4 1 重量%のシリカ及び 4 4.4 8 重量%のアルミナを示し、残分は二酸化チタンを含んでいた。この充分に焼成されたクレーは 2 ミクロンより小さい粒子を 8 2 重量%、 1 ミクロンより小さい粒子を 6 9 重量%、 0.5 ミクロンより小さい粒子を 1 7 %有し、平均粒径 0.76ミクロンをもつ。

エチレンープロピレンージェンゴム 4 6.1 3 重 量 % を含有する以外は 前記と全く同様な比率をもつ第三の比較例組成物 を調製した。更に、この第三の対照に於いて、 を の結果 最終のシラン添加は使用されなかった。 そ の為、この組成物は酸化亜鉛及び赤色酸化鉛を た 2.3 0 重量部、酸化防止剤を 0.7 0 重量部合 な ように更に調節した。この比較例組成物に使用された充塡剤は平均粒径 1.6 0 ミクロンを有し、 2

2 4

実施例 2

この実施例は低い充塡剤含量で充塡剤入り材料を比較する。実施例1のエチレンープロピレンージエンのターポリマーを種々の充塡剤及び実施例1のその他の成分と一緒に再度使用した。更に詳しくは、この実施例の試験体のコンパウンドに使用された諸成分とそれらの重量比率は以下のとおりである。

	重 量
EPDM	1 O D
充填剤	6 0
酸化防止剤	1. 5
酸化亜鉛	. 5
赤色酸化鉛	6
ジクミルペルオキシド	3. 5 1

(1) その他の全成分100重量部を基準とする。

この実施例に於いて、実施例1に記載された比較例組成物に使用された二つの充填剤を使用した。 第一の充填剤は平均粒径1.2ミクロンを有する焼成された白色の軟質クレーであった。比較例試料 をつくるのに使用された第二の充塡剤は実施例1 の焼成されていない微小粒径の硬質クレーであった。本発明の代表的なコンパウンドをつくるのに 使用された粒状のクレー充塡剤は平均粒径0.76 ミクロンを有する実施例1に記載された充塡剤で あった。

各コンパウンドの試料の引張強度の結果及び 200%モジュラスの結果を、以下の衷2に示す。

表 2

コンパウンド引張強度200%モジュラス第一比較例1160(82)700(49)第二比較例1600(112)650(46)本発明のコンパウンド1600(112)900(63)

引張強度及び 2 0 0 % モジュラスはポンド/平 方インチ (() 内の数値はは/cd) で制定した。 前配の実施例は新規な絶縁組成物及びこれらの 絶縁組成物を用いて二次加工された新規な電線が 低い影調性のEPゴム絶縁材に於いて従来得るこ とのできないモジュラス引張強度及び硬度に於け

2 7

手 続 補 正 杏(方式)

平成元年 2-7

特許庁長官 吉田文 設 股

1. 事件の表示 昭和63年特許顯第261289号

2.発明の名称 改良された物理的性質を有する 趣録外被材料

3. 補正をする者 事件との関係 出願人

名 称 ティアールダブリュー インコーポレーテッド

4代理人

住 所 東京都千代田区丸の内 3 丁目 3 署 1 号電話 (代) 211-8741

氏 名 (5995) 弁理士 中 村

理士 中 村 整门

5. 補正命令の日付 平成元年1月31日

6.補正の対象 明細書

7. 補正の内容 別紙の通り

別紙の通り 取書に最初に添付した明細書の浄音 (内容に変更なし) る極めて望ましく且つ予期しない改良された耐性 を示すことを明らかに立証する。

多くの変化、複換及び変更が本明細書に開示された本発明の範囲から逸脱せずに前記の組成物、 操作及び装置になし得ることが明らかであり、本 発明は特許翻求の範囲にのみ限定されるものと窓 図される。

2 8